



CEMENT COMPOSITION FOR UNDERWATER CONSTRUCTION

Patent number: JP59131547
Publication date: 1984-07-28
Inventor: TSUDA KENJI
Applicant: DAICEL CHEM

Also published as:

 US4502887 (A1)
 BR8400050 (A)

Classification:
- international: C04B24/38; C04B28/02; C04B24/00;
C04B28/00; (IPC1-7): C04B7/35;
C04B13/24; E02D15/06
- european: C04B24/38B; C04B28/02
Application number: JP19830006895 19830119
Priority number(s): JP19830006895 19830119

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP59131547

Abstract of corresponding document: **US4502887**

An underwater concreting cement composition comprising a base prepared by adding (a) 0.2 to 2.0 parts by weight of hydroxyethylcellulose and (b) 0.01 to 0.2 part by weight of high-molecular weight polyethylene oxide and/or 0.2 to 4.0 parts by weight of calcium formate. The hydroxyethylcellulose preferably has the molar number of ethylene oxide substituted per glucose unit of 1.5 to 4.0 and a viscosity at 25 DEG C. in a 1% aqueous solution of 1,000 to 7,000 cP. The high-molecular weight polyethylene oxide preferably has an average molecular weight of 60,000 to 6,000,000. Calcium formate is added to accelerate the setting. This underwater concreting cement composition can be directly placed under water or in a watery place. Moreover, this composition is free from bleeding and can be pumped.

.....
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

特許公報(B2)

平5-39901

Int. Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	特許公告
C 04 B 28/02		8618-4C	平成5年(1993)6月16日
24/04		2102-4C	
24/36	C	2102-4C	
E 02 D 15/06		9021-2D	
/(C 04 B 28/02			
24:36	C	2102-4C	
24:04)		2102-4C	

発明の数 1 (全5頁)

発明の名称 水中打設用セメント組成物

特 願 昭58-8895

公 開 昭59-131547

出 願 昭58(1983)1月19日

昭59(1984)7月28日

発 明 者 津 田 健 治 兵庫県姫路市余部区上余部679-6

出 願 人 ダイセル化学工業株式 大阪府堺市鉄砲町1番地
会社

代 理 人 弁理士 古 谷 肇

審 査 官 鈴 木 紀 子

参 考 文 献 特開 昭57-81530 (JP, A) 特開 昭57-36217 (JP, A)

特開 昭54-41934 (JP, A) 特開 昭50-26888 (JP, A)

特開 昭55-126558 (JP, A) 特開 昭56-22666 (JP, A)

1

2

特許請求の範囲

1 セメント100重量部に対し、グルコース単位当りのエチレンオキシド置換モル数が1.5~4.0であり、且つ25℃における1%水溶液の粘度が1000~7000cpsであるヒドロキシエチルセルロース0.2~2.0重量部、ギ酸カルシウム0.2~4.0重量部を配合したものを主剤とする水中打設用セメント組成物。

発明の詳細な説明

本発明は水中又は水の多い所に直接打設するセメント組成物の改良に関するものである。特に打設時の流動性と硬化速度を改良した水中打設用セメント組成物に係わるものである。更に本発明は鉄筋、鉄骨に対して腐食性のない水中打設用セメント組成物を提供するものである。

水中又は水の多い所で構造物を作る工事において、セメント組成物、すなわちセメントペースト、モルタル、コンクリート等をトレミー管や圈を用いることなく水中又は水の多い所に直接打設すると、水中へセメントが拡散して水を汚濁し、また硬化物の強度を著しく低下させる欠点がある。

それ故水中および水の多い所での工事には水中へのセメントの拡散を防止するために、粘性を与えるように高分子添加剤を添加したセメント組成物を使う工法が開発されている。例えば、西独公告特許2326947号明細書には保水性を向上させ、水による侵食に対する抵抗性を与えるセルロースエーテル、ポリアクリルアミドなどの高分子添加剤を添加することにより、セメントの水中への拡散を防止できる旨述べられている。また、特開昭57-38217号公報は、水中コンクリート打設工法に関するものであるが、コンクリート処方としてポリアクリルアミドを用いる例が示されている。

しかしこのような増粘効果を持つ高分子添加剤を添加した水中打設用セメント組成物を使用した場合は、確かにセメントの水中拡散は有効に低下するが、セメント組成物の流動性が著しく阻まれ、ポンプ移送が困難となる欠点を有している。本出願人に比類に係る特願昭57-62017号の発明は、ヒドロキシエチルセルロースとポリエチレンオキシドを併用することにより、水中拡散を防止

すると共に優れた流動性を付与し、しかもヒドロキシエチルセルロースの空気通行性に起因する硬化後の強度低下を抑える水中打設用セメント組成物を提案している。すなわち、セメント100重量部に対し、ヒドロキシエチルセルロース0.2~2.0重量部、高分子量ポリエチレンオキシド0.01~0.2重量部を配合したものを主剤とする水中打設用セメント組成物が、セメントの水中への拡散防止効果が大きく、空気通行性が小さく、流動性の良いことを述べている。

併しながら他方、ヒドロキシエチルセルロースのような水溶液高分子の添加は、セメントの凝結を遅延させる傾向が知られており、これら水溶液高分子を含む水中打設用セメント組成物は凝結時間が長くなり、特に冬期に工期が遅れるなどの問題を起すことが多い。そのため西独公告特許ZS26647号には、水中打設用セメント組成物に高分子添加剤とセメント凝結促進剤を併用することが記載されており、凝結促進剤として塩化カルシウム、アルミン酸ナトリウム、アルミナセメントが開示されている。しかし、塩化カルシウムは安価ではあるが、水に溶けて塩素イオンを発生して鉄を腐食させる欠点があり、鉄筋入りコンクリートや鉄と接触するコンクリートなどの水中および水の多い所の構造物に使用できない実用上の大きな制約がある。また、鉄に対して腐食性のない凝結促進剤であるアルミン酸ナトリウムやアルミナセメントと高分子添加剤との併用は、水中打設用セメント組成物の流動性を著しく低下させる欠点を有している。従つてセメントの水中拡散が防止できて、流動性があり、鉄に対する腐食性がなく適度の凝結時間を持つ水中打設用セメント組成物を得ることは非常にむづかしい要求と想われてきた。

本発明者は鋭意研究の結果、高分子添加剤であるヒドロキシエチルセルロースと鉄に対して腐食性のないセメント凝結促進剤のギ酸カルシウムを組合せることにより、驚くべきことにセメント組成物の流動性を向上させ、しかも凝結時間を短縮できることを見だして本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明はセメント100重量部に対し、ヒドロキシエチルセルロース0.2~2.0重量部、ギ酸カルシウム0.2~4.0重量部を配合したものを主剤とする水中打設用セメント組成物である。

本発明に用いるヒドロキシエチルセルロースは比較的置換モル数が大きく、且つ分子量の大きいものが適当である。工業的に生産され妥当な価格で入手し得るものから上記の条件に合致するものを選択すれば、グリコース単位当りのエチレンオキシド置換モル数が1.5~4.0であり、且つ25℃における1%水溶液粘度が1,000~7,000cpsのものが適当である。粘度が小さいとセメントの水中への拡散防止効果が小さくなり、粘度が大きすぎると流動性が悪くなる。

セメントに対するヒドロキシエチルセルロースの添加量は、少なすぎると水中拡散防止効果、空気通行による流動性向上効果がない。又多すぎると粘度が高くなりすぎて却つて流動性が悪くなり且つセメントの硬化を著しく遅らせることになる。従つて適当な添加量の範囲はセメント100重量部に対し、0.2~2.0重量部である。

一方、凝結促進のために添加するギ酸カルシウムは、少なすぎると望ましい凝結促進効果が得られず、逆に多すぎると凝結時間が短くなりすぎ作業性が悪くなる。従つて望ましいギ酸カルシウムの添加量はセメント100重量部に対し、0.2~4.0重量部の範囲である。

また、ヒドロキシエチルセルロースをセメント添加剤として用いた場合、セメント組成物の空気通行性が大きくなり、セメントペースト、モルタル、コンクリート中の空気量が多くなりすぎて硬化後の強度が低下することがある。この空気量を調節するためには本発明のセメント組成物に消泡剤を添加することが出来る。消泡剤には市販の界面活性剤も用いられ得るが、特に高分子量ポリエチレンオキシドを使用することが望ましく、この場合は平均分子量が6万~600万のポリエチレンオキシドをセメント100重量部に対し0.01~0.2重量部を添加すればよい。

本発明はセメントに対し増粘効果を持つヒドロキシエチルセルロースと凝結促進効果を持つギ酸カルシウムを組合せることにより、セメントの水中への拡散防止効果と適度の凝結速度を持ち、しかも鉄に対する腐食性がなく、特に施工時の流動性の優れた水中打設用セメント組成物を与えるものである。

ヒドロキシエチルセルロースとギ酸カルシウムの組合せによる効果として顕著のものは、特に施

工時の流動性、すなわち施工性を向上させる特異の効果にある。他の同様に凝結促進効果を持つギ酸マグネシウム、ギ酸ナトリウム、ギ酸カリウムなどの水溶性ギ酸塩をヒドロキシエチルセルロースに添加した場合は逆に流動性が低下する。また高分子添加剤としてヒドロキシエチルセルロースと類似した構造を持つメチルヒドロキシエチルセルロースにギ酸カルシウムを添加した場合にも流動性が低下する事実からも、本発明の効果が顕著であり、且つ予想し難いものであったことは明らかである。

以下に実施例をあげて本発明を説明するが、測定項目とセメントと物性について簡単に説明しておく。

「水の濁り度」は、モルタルを水中に自由落下させたときの水の濁りの程度をみるもので、数字の小さい方がセメントの拡散性が少ないことを示す。

「空気量」は、硬化前のモルタル中の空気量である。

「貫入深さ」は、流動性の尺度であつて、数値が大きい方が流動性が高いことを示す。

実施例 1 及び比較例 1～3

実施例に用いたモルタルの標準的な作成方法は次の通りである。

ポルトランドセメントに水を加えて、水/セメント比=0.65/1のペーストを作り、これに高分子添加剤を対セメント比0.45重量%と凝結促進剤を添加して混合し、ポリマーと凝結促進剤入りセメントを作成した。このポリマー入りセメントに対して量補標準砂を添加し、1:2モルタルとした。

このモルタル並びに比較のため凝結促進剤を添加しない場合及びギ酸カルシウム以外の公知の凝結促進剤を添加した場合のモルタルにつき各種の物性を測定した。測定方法は次の通りである。

a 水の濁り度

a-(1) 1:2モルタルを試料とし、JISR-

520「セメントの物理試験方法」規定の機械練りの方法に従つて練り上げる。

a-(2) 1ℓのメスシリンダーに水1ℓを入れ、約150gのモルタルをダンゴ状として一度に水面から自然落下させる。

a-(3) 落下後5秒経過時に約10mlの濁水をメスシリンダーの目盛り400ml付近よりビベットを用いて採取する。

a-(4) 採取濁水をよく混合し、比色計（ハンター比色計D25D2使用）ですばやく濁り度を測定する。予めカオリンを用いて作成した濁り度～固形分濃度の関係を示す検量線を用い濁り度を相当する固形分濃度（ppm）に換算する。

a-(5) 濁り度10ppm以下を合格とする。

b 空気量

b-(1) a-(1)と同じ方法でモルタルを作成する。

b-(2) 日本住宅公団「左官用モルタル混和材料の品質判定基準（案）」に規定された「空気量」試験方法に準じ、空気量を測定する。

b-(3) 空気量10%以下を合格とする。

c 貫入深さ

c-(1) a-(1)と同じ方法でモルタルを作成する。

c-(2) 日本住宅公団「左官用モルタル混和材料の品質判定基準（案）」に規定された「ワーカビリティ」試験方法に準じ1.5kgのブランジャーのモルタル中への貫入深さを測定する。

第1表に、使用した添加剤及びモルタル性状試験結果を示す。第1表の結果より、ヒドロキシエチルセルロースを使用したモルタルに関してギ酸カルシウムは一般に使われている鉄筋を腐食しない凝結促進剤であるケイ酸ナトリウム（水ガラス）或はアルミン酸ナトリウムに比べ流動性（貫入深さ）のよいことがわかる。

第1表 添加剤とモルタル物性

〔水/セメント=0.65/1〕
〔砂/セメント=2/1〕

No.	添加剤				モルタルの性状			
	物質名	メーカー及びグレード		添加量 (%対セ メント)	水の 需り 度 (%)	空気 量 (%)	貫入 深さ (mm)	総合判 定 ⁴⁾
比較例1	HEC ¹⁾	ダイセル化学工業	QP-100MH	0.45	5	6.4	78	○
	PEO ²⁾	製鉄化学	PEO-3	0.04				
実施例1	HEC	ダイセル化学工業	QP-100MH	0.45	5	6.3	91	◎
	PEO	製鉄化学	PEO-3	0.04				
	凝結促進剤	試薬	ギ酸カルシウム	2.00				
比較例2	HEC	ダイセル化学工業	QP-100MH	0.45	6	6.4	70	△
	PEO	製鉄化学	PEO-3	0.04				
	凝結促進剤	藤油化工社	マノール急結剤 (ケイ酸ナトリ ウム65%)	2.00 ³⁾				
比較例3	HEC	ダイセル化学工業	QP-100MH	0.45	6	6.5	10	×
	PEO	製鉄化学	PEO-3	0.04				
	凝結促進剤	試薬	アルミン酸ナト リウム	2.00				

注 1) HEC: ヒドロキシエチルセルロース

2) PEO: ポリエチレンオキシド

3) マノール急結剤: 添加量は純分換算し、水分はモルタルの水量として補正した。

4) 総合判定の評価法

◎: 水中打設用セメント組成物として優秀

○: # 良好

△: # やや不適

×: # 不適

比較例 4~6

ギ酸の金属塩の種類を変えて実施例1と同じよ
うにモルタルを作り、実施例1と同じように物性
を測定した。モルタル組成及び測定結果を第2表
に示す。

第2表より、ヒドロキシエチルセルロースを使
用したモルタルに関してギ酸の金属塩の流動性に
与える影響は、カルシウム塩が施工性を向上させ
るのに対し、マグネシウム塩、ナトリウム塩、カ
リウム塩は逆に低下させることが認められる。

第2表 添加剤とモルタル物性

$$\left[\begin{array}{l} \text{水/セメント}=0.65/1 \\ \text{砂/セメント}=2/1 \end{array} \right]$$

No.	添加剤		モルタルの性状				
	物質名	メーカー及びグレード	添加量 (%対セ メント)	水の 濁り 度 (mm)	空気 量 (%)	貫入 深さ (mm)	総合 判定
実施例 1	HEC	ダイセル化学工業 QP-100MH	0.45	5	6.3	61	◎
	PEO	製鉄化学 PEO-3	0.04				
	凝結促進剤	試薬 ギ酸カルシウム	2.00				
比較例 4	HEC	ダイセル化学工業 QP-100MH	0.45	5	6.3	73	△
	PEO	製鉄化学 PEO-3	0.04				
	凝結促進剤	試薬 ギ酸マグネシウム	2.00				
比較例 5	HEC	ダイセル化学工業 QP-100MH	0.45	6	6.2	55	×
	PEO	製鉄化学 PEO-3	0.04				
	凝結促進剤	試薬 ギ酸ナトリウム	2.00				
比較例 6	HEC	ダイセル化学工業 QP-100MH	0.45	6	6.2	55	×
	PEO	製鉄化学 PEO-3	0.04				
	凝結促進剤	試薬 ギ酸カリウム	2.00				

比較例 7～9

ヒドロキシエチルセルロースの代りにメチルヒドロキシエチルセルロースを使用し、実施例 1 と同じようにモルタルを作り、実施例 1 と同じように物性を測定した。モルタル組成及び測定結果を第 3 表に示す。

第 3 表よりメチルヒドロキシエチルセルロース (MHEC) と消泡剤とを併用したセメント組成物 30 について、ギ酸の金属塩を添加した場合、ギ酸カ

ルシウム、ギ酸マグネシウムは流動性を低下させることがわかる。

実施例 2～4 及び比較例 10～11

JIS R-5201 の方法でヒドロキシエチルセルロースとポリエチレンオキドとを併用したセメント組成物およびこれにギ酸カルシウムを添加した場合の凝結時間を測定した。結果を第 4 表に示す。

第3表 添加剤とモルタル物性

$$\left[\begin{array}{l} \text{水/セメント}=0.65/1 \\ \text{砂/セメント}=2/1 \end{array} \right]$$

No.	添加剤		モルタルの性状				
	物質名	メーカー及びグレード	添加量 (%対セ メント)	水の 濁り 度 (mm)	空気 量 (%)	貫入 深さ (mm)	総合 判定
比較例 7	MHEC	ヘンケル クルミナール MHEC	0.45	72	5.7	85	×
	消泡剤	サンノブコ ダイフオーマー 14-HP	0.04				
比較例 8	MHEC	ヘンケル クルミナール MHEC	0.45	75	5.9	62	×

No	添加剤		モルタルの性状				
	物質名	メーカー及びグレード	添加量 (%対セメント)	水の 濁り 度 (mm)	空気 量 (%)	貫入 深さ (mm)	総合 判定
比較例 9	消泡剤	サンノブコ デイフオーマー 14-HP	0.04				
	凝結促進剤	試薬 ギ酸カルシウム	2.00				
	MIEC	ヘンケル クルミナール MIEC 20000PR	0.45	73	5.5	73	×
	消泡剤	サンノブコ デイフオーマー 14-HP	0.04				
	凝結促進剤	試薬 ギ酸マグネシウム	2.00				

第4表 凝 結 時 間

No	凝結 促進 剤	セメント・ペースト配合					温度 (℃)	凝結時間	
		セメン ト(g)	水 (g)	QP-100MH	PED-3	凝結促進 剤(g)		始発 (時間一分)	終結 (時間一分)
比較例10	—	400	107	—	—	—	21	2—30	3—35
比較例11	—	400	112	2.2	0.3	—	21	8—00	11—00
実施例 2	ギ酸 カル シウ ム	400	116	2.2	0.3	4	21	5—45	8—03
実施例 3		400	117	2.2	0.3	8	21	3—20	5—25
実施例 4		400	120	2.2	0.3	16	21	1—50	3—05

実施例 5 及び比較例12~14

ポルトランドセメント520gに対し、水338gを加えて水/セメント比=0.65/1のペーストを作り、これにヒドロキシエチルセルロース（ダイセル化学工業社：QP-100MH）211g、市販消泡剤（サンノブコ社：SN-デフオーマー 14-HP）0.23gとギ酸カルシウム10.4gを添加してポリマーと凝結促進剤入りセメントを作成した。このポリマー入りセメントに対して豊浦標準砂1040gを添加して1：2モルタルとした。このモ

25 ルタルの貫入深さは68mmであつた。

比較例として凝結促進剤以外は同じ組成であつて、ギ酸カルシウム無添加のもの（比較例12）、凝結促進剤としてケイ酸ナトリウムを10.4g添加したもの（比較例13）およびアルミン酸ナトリウムを5.2g添加したモルタル（比較例14）を作成し、それらの貫入深さを測定したところそれぞれ60mm、48mm、10mmであつた。この結果より凝結促進剤としてギ酸カルシウムを用いた場合の流動性の優れていることが明らかである。